



Granular compacted bleaching activator mixt. - contg. bleaching activator for per-cpds., water-swelling auxiliary and opt. builder and or dispersant

Patent Assignee: BASF AG

Inventors: HEINZ R; HETTICHE A; PERNER J; SCHUSTER W; SOMMER K; THEISELT W

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Main IPC	Week	Type
EP 75818	A	19830406	EP 82108646	A	19820918	198315	B	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 3208216 A (19820306); DE 3138551 A (19810928)

Cited Patents: DE 2855777; EP 37026 ; No search report pub.; 3. journal ref.; DE 2263939; DE 2651254; JP 80002733; JP 80021467

Filing Details

Patent	Kind	Language	Page	Filing Notes	Application	Patent
EP 75818	A	G	25			
Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI N						
				LSE		
EP 75818	B	G				
Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT						
				LINL SE		
EP 75818	B2					
Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB						
				ITLI NL SE		

Abstract:

EP 75818 A

Granular bleach activator compsn., having grain particle size 0.5-3 mm, consists, by wt. of (A) 70-99.5 (75-95)% of at least one bleaching activator substance for per-cpds., (B) 0.5-30 (2.5-15)% of at least one water-swelling auxiliary, pref. cross-linked polyvinyl pyrrolidone or a highmol. wt. carbohydrate, and opt. (C) 1-10 (2.5-10)% of at least one (in)organic builder and/or dispersant, provided the (A), (B) and (C) %-ages add upto 100%. The compsn. is prepd. by compacting (A), (B) and opt. (C), without adding water.

Pref. (C) is alkali- or alkaline earth metal salt of H₃PO₄, oligomeric or polymeric phosphoric acids, or of nitrilotriacetic-, ethylene diamine tetracetic-, polyacrylic acid, of maleic acid copolymers with acrylic acid or vinyl ethers or of CMC, or the free organic acids themselves.

The activator compsns. are used in detergent- or bleaching compsns., e.g. for washing textiles at 30-60 deg. C. (B) act as disintegrating agents. The coarse agglomerates disperse spontaneously in the

washing liquor and resist storage.

EP 75818 B

A granular bleach activator for use in a detergent or bleach composition, the granules of the bleach activator having particle sizes of from 0.5 to 3 mm and each being composed of (a) 75-95% by weight of a bleach activator substance for per-compounds and (b) 5-25% by weight of at least one water-swellable auxiliary, and being obtainable by homogeneously mixing components a) and b) in a pulverulent form in which the activator particles(a) have a particle size of about 10-300 microns without the use of water, compacting the mixture without the use of water between mutually contrarotating rolls, and then comminuting the compacted mass. (10pp)

US 4695397 A

Prepn. of granular bleaching activator (I) comprises (a) homogeneously mixing the powdered components of (I); (b) compacting the mixt. by feeding it, by means of a feed screw, into the gap between two counter rotating rolls; (c) comminuting the compactate obt'd.; and (d) isolating the particles of size 0.5-3 mm.

(I) consists of (1) 75-95 pts. wt. of bleaching activator(s) comprising pentaacetylglucose, pentapropionylglucose, tetraacetylenediamine, tetraacetylglucuril, carboxylic acid anhydrides, salts of mixed anhydrides and/or phenol ethers; (2) 2.5-15 pts. wt. of water-swellable assistant(s) comprising starch, cross-linked polyvinylpyrrolidone and/or starch ethers and (3) 2.5-10 pts. wt. of inorganic or organic builder and/or dispersant(s) comprising sodium sulphate, sodium carbonate, alkali metal salts or alkaline earth metal salts of phosphoric acid, oligomeric phosphoric acids, polymeric phosphonic acids, alkali(ne earth) metal salts of nitrilotriacetic acid, alkali(ne earth) metal salts of ethylenediaminetetracetic acid, alkali(ne earth) metal salts of polyacrylic acid, the alkali(ne earth) metal salts of copolymers of maleic acid with acrylic acid, vinyl ethers, one of the organic acids in free form, and/or carboxymethylcellulose without the presence of water.

USE/ADVANTAGE - Activator has increased shelf-life and disperses rapidly in washing liquor.

Derwent World Patents Index

© 2000 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 3674911

⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
14.03.90

⑤ Int. Cl.⁵: **C 11 D 3/39, C 11 D 3/37,**
C 11 D 3/22, C 11 D 7/54

⑦ Anmeldenummer: **82108646.9**

⑧ Anmeldetag: **18.09.82**

⑨ **Körniger Bleichaktivator.**

⑬ Priorität: **28.09.81 DE 3138551**
06.03.82 DE 3208216

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.04.83 Patentblatt 83/14

⑮ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
18.12.85 Patentblatt 85/51

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Entscheidung über den Einspruch:
14.03.90 Patentblatt 90/11

⑰ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑱ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 037 026
DE-A-2 263 939
DE-A-2 651 254
DE-A-2 855 777
JP-A- 802 733
JP-A-80 021 467

W.A. Ritschel, "Die Tablette", in DER
PHARMAZEUTISCHE BETRIEB, Bd. 7, 1966, S.
107-116

⑲ Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑳ Erfinder: **Sommer, Karl, Prof. Dr.**
Am Fischerberg 8
D-8051 Palzing (DE)
Erfinder: **Heinz, Robert**
Heilbronner Strasse 12
D-6800 Mannheim 51 (DE)
Erfinder: **Hettche, Albert, Dr.**
Kleiststrasse 12
D-6717 Hessheim (DE)
Erfinder: **Perner, Johannes, Dr.**
Ginsterweg 4
D-6730 Neustadt (DE)

Erfinder: **Schuster, Werner**
Maxburgstrasse 8
D-6737 Boehl-Iggelheim (DE)
Erfinder: **Trieselt, Wolfgang, Dr.**
Alwin-Mittasch-Platz 1
D-6700 Ludwigshafen (DE)

㉑ Entgegenhaltungen:
C.E. Capes "Particle Size Enlargement", Elsevier
Scientific Publ. Company, 1980, S. 115-117
Chem.-Ing.-Tech. 51, 1979, Nr. 4, S. 266, 273-274

EP 0 075 818 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft körnige Bleichaktivatoren mit bestimmter Korngrösse zur Verwendung in Wasch- oder Bleichmitteln, die mit Wasser quellbare Substanzen als Hilfsstoffe enthalten sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Aktivatoren.

Es ist bekannt, dass Waschmittel, die Perverbindungen als Bleichmittel enthalten, hinsichtlich ihrer bleichenden Wirkung nur bei Temperaturen nahe 100°C einen Erfolg bringen, weil die Perverbindungen, meistens Natriumperboarat, bei tieferen Temperaturen noch nicht mit der genügenden Geschwindigkeit zerfallen, um aktiv in den Bleichprozess eingreifen zu können. Daher hat man schon lange Zeit sogenannte Aktivatoren eingesetzt, die mit der Peroxogruppe der Perverbindungen unter Bildung von Persäuren reagierten, welche letztere aber schon bei 30 bis 60°C aktiv sind, d.h. bei Temperaturen, die für das Waschen empfindlicher Textilien erforderlich sind.

Diese Aktivatoren, zu denen N- und O-Acylverbindungen, wie Anhydride oder Säureamide, sowie Nitrile — eine genauere Aufzählung erfolgt weiter unten — gehören, sind stark hydrolyseempfindlich, vor allem in Gegenwart von in Waschmitteln allgemein üblichen Alkalien. Dieses Problem wird noch dadurch verstärkt, dass die Aktivatoren in Wasser häufig schlecht löslich sind, weshalb man sie in feinstpulverisierter Form, zwecks schnellerer Dispergierbarkeit, einsetzen musste. Gerade diese feinteilige Form ermöglicht aber wegen der vergrösserten Oberfläche eine verstärkte Hydrolyse der Aktivatoren bei ihrer Lagerung.

Der üblichste Weg zur Abschirmung von Bleichaktivatoren von der Feuchtigkeit besteht darin, sie in Form kleiner, vorzugsweise mit einem Hilfsstoff überzogener Teilchen, zu konfektionieren. Zahlreiche Methoden zur Herstellung solcher Teilchen und ihre Verwendung in Waschmitteln sind in der Literatur beschrieben worden.

In der Mehrzahl der Fälle wird eine organische Substanz oder ein Gemisch organischer Substanzen als Binde- oder Überzugsmittel verwendet, z.B. nichtionische Tenside, Fettsäuren, polymere Materialien oder Waschse.

Aus der DE-A-26 57 042 ist eine Reinigungsmittelmischung bekannt, die Tetraacetylenhendiämin in Form granulierter Teilchen enthält. Diese Teilchen bestehen z.B. aus dem genannten Aktivator und einer kleineren Menge eines nichtionischen Tensids, das einen Schmelzpunkt von wenigstens 35°C aufweist.

Die Verwendung organischer Substanzen hat aber den Nachteil, dass sie im allgemeinen zu Handhabungsproblemen führt, insbesondere in der warmen Jahreszeit, und zwar aufgrund der Klebrigkeit, und ferner den Nachteil, dass die Lösungsgeschwindigkeit bzw. Dispergiertgeschwindigkeit aufgrund der erhöhten Zerfallzeit der Körnchen häufig gering ist.

Auch anorganische Substanzen sind für den in Rede stehenden Zweck schon herangezogen worden. So lehren beispielsweise die GB-A-1 360 427 Aktivorteilchen, die mit Natriumtriphosphat unter Granulierung hergestellt werden, und die DE-A-28 55 777 granulierten Aktivorteilchen, die sich aus einem grösseren Anteil des Aktivators selbst und einem geringen Anteil einer hydratisierbaren Salzmischung aus Natriumtriphosphat und einem anderen Salz zusammensetzen. Auch solche Körnchen haben aber noch ungenügende Eigenschaften. Sofern sie nicht noch überzogen werden, ist ihre Lagerstabilität (Hydrolyse) nicht befriedigend. Der Überzug hingegen schränkt die erforderliche schnelle Dispergierbarkeit in der Waschlauge ein. Insbesondere die Mitverwendung von Wasser als einem der Hilfsstoffe und das zumindest teilweise Verbleiben von Wasser in dem Aktivatorgranulat machte diese sehr temperatur- und hydrolyseempfindlich.

Das im Kristall gebundene Wasser wird z.B. spontan beim Überschreiten des Übergangspunktes freigesetzt und führt zur Zersetzung der Aktivatorkörnchen, wie in der DE-A-28 55 777 auf Seite 7 beschrieben ist. Der Einsatz gut wasserlöslicher Hilfsstoffe, die die Eigenschaften der Hydratwasserbindung haben, wird mit der Aussage begründet, dass nur so eine zufriedenstellende schnelle Dispergierung der Agglomerate unter Waschbedingungen erreicht wird.

Wasserlösliche Celluloseether, Stärke und Stärkeether sind als Granulierhilfsmittel für Bleichaktivatoren in der EP-A-0 037 026 beschrieben. Wie in der DE-A-28 55 777 wird u.a. als Hilfsstoff zum Granulieren Wasser eingesetzt. Ebenso wie im ersten Fall bleibt auch hier eine kleine Menge durch die Konfektionierung eingeschlepptes Wasser im Granulat und macht einen Teil der durch den Granulierungsprozess beabsichtigten Stabilisierung sofort wieder zunichte.

Jede geeignete Methode zur Konfektionierung eines Bleichaktivators verfolgt zwei Ziele. Einmal geht es um eine Verbesserung der Hydrolysestabilität der Aktivatoren, die unabhängig vom chemischen Individuum alle eine leicht verseifbare aktive Gruppe besitzen, die während der Lagerung im alkalischen Waschpulver geschützt werden muss. Zum anderen muss jede geeignete Methode zum Schützen des Bleichaktivators gegenüber der Umgebung die rasche Dispergierung des Aktivators in der Waschlauge zulassen, d.h. die Freisetzung des Aktivators in feinstster Verteilung muss innerhalb einer Zeit deutlich vor dem Ende des Waschzyklus erfolgen, damit optimale Bleichwirkung eintreten kann.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ohne Einsatz von Wasser und ohne Verwendung von sehr gut wasserlöslichen, hoch hydratisierbaren Verbindungen zu aus < 300 µm-Teilchen aufgebauten Agglomeraten zu kommen, die eine möglichst kleine innere Oberfläche haben, aus denen kein Restwasser abgedampft werden muss, und die trotz dieser, bisher als prohibitiv für gute Dispergierung bekannten Parameter, sich spontan in der Waschlauge fein dispergieren und bei der Lagerung im Vergleich zum Stand

der Technik eine deutlich besser Lagerstabilität erreichen.

Ein weiteres Ziel war ein möglichst einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung solcher körniger Aktivatorn mit einer Grobteilchengrösse, die der der anderen in Trockenwaschmitteln üblichen Inhaltsstoffe entspricht, und die im allgemeinen bei 0,5 bis 3 mm liegt.

5 Diese Ziele wurden mit körnigen Bleichaktivatoren bestimmter Zusammensetzung und einem Verfahren zu ihrer Herstellung erreicht, wie in den Patentansprüchen 1 bis 4 bzw. 5 und 6 definiert ist.

Die Teilchen weisen im allgemeinen eine Teilchengrösse von 0,5 bis 3 mm, vorzugsweise 0,5 bis 2 mm auf und setzen sich aus 75 bis 95 Gew.% einer Bleichaktivatorsubstanz für Perverbindungen und 5—25 Gew.% wenigstens eines mit Wasser quellbaren Hilfsstoffes zusammen. Ein anderer körniger
10 Bleichaktivator mit einer Teilchengrösse von 0,5 bis 3 mm setzt sich aus 75 bis 95 Gew.% Bleichaktivatorsubstanz für Perverbindungen, 2,5 bis 15 Gew.% eines mit Wasser quellbaren Hilfsstoffes und 2,5 bis 10 Gew.% eines anorganischen oder organischen Gerüstoffs und/oder Dispergiermittels zusammen; die Summe der Prozentzahlen muss selbstverständlich jeweils 100 betragen.

Bleichaktivatoren für Perverbindungen sind z.B. O- und N-acylierte Verbindungen, wie
15 Pentaacetylglucose (PAG), Pentapropionylglucose (PPG), Tetraacetylthyldiamin (TAED), Tetraacetylglucuril (TAGU), Carbonsäureanhydride, wie Bernsteinsäure-, Benzoesäure- oder Phthalsäureanhydrid, oder auch Salze gemischter Anhydride, wie Natrium- oder Magnesiumdiacetylphosphat (NA-DAP bzw. MGDAP), sowie Phenolester wie p-Carboxylphenylacetat, p-Sulfonylphenylacetat, p-Cresylacetat oder Phenylacetat.

20 Der mit Wasser quellbare Hilfsstoff ist im Gegensatz zu den früher benutzten Hilfsstoffen eine Substanz, die sich in Wasser bei den Waschttemperaturen von höchstens 70°C nicht oder nur langsam löst, sondern nur quellbar, d.h. unter starker Volumenvergrösserung Wasser aufzunehmen in der Lage ist. Damit ist die Funktion des Hilfsstoffes klar ersichtlich: Die Körnchen, die aus einer Mischung staubfeiner Mikropartikel der Aktivatorsubstanz und des Hilfsstoffes bestehen, werden unter Einwirkung des Wassers
25 auseinander gerissen — es ist somit hier kein nichtionisches Tensid als Emulgator oder ein leicht löslicher Hilfsstoff mit hoher Hydratwasserbindung für die Dispergierung der Teilchen notwendig.

Der quellbare Hilfsstoff bewirkt somit, da er als <<Sprengmittel>>, wirkt, eine sofortige Dispergierung. Hilfsstoffe im Sinne der Erfindung sind einmal hochmolekulare Kohlenhydrate, wie Stärke, pulverisierte Cellulose, Holzschliff, wie er in der Papierindustrie eingesetzt wird, oder vernetztes
30 Polyvinylpyrrolidon (PVP), das bekanntlich in der pharmazeutischen Industrie als Tablettensprengmittel Verwendung findet. Bevorzugt setzt man Stärke oder das vernetzte PVP, aber auch Stärkeether wie z.B. Carboxymethylcellulose ein.

Die vorzugsweise zusätzlich anwesenden Gerüststoffe und/oder Dispergiermittel im Sinne der Erfindung sind anorganische, wie Natriumsulfat, Natriumcarbonat, sodann bevorzugt Alkali- oder
35 Erdalkalisalze von Phosphorsäure, oligomerer- oder polymerer Phosphorsäuren und organische, wie die Alkali- bzw. Erdalkalisalze der Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Polyacrylsäure, von Copolymeren der Maleinsäure mit Acrylsäure oder Vinylether sowie Carboxymethylcellulose. Die genannten organischen Säuren können auch in freier Form eingesetzt werden. Besonders als Dispergiermittel sind Nitrilotriacetat, Ethylendiamintriacetat, Tripolyphosphat, Maleinsäure-Acrylsäure-
40 Copolymere als Na-Salz und Carboxymethylcellulose (CMC) zu empfehlen. Auch Mischungen der genannten Stoffe können eingesetzt werden.

CMC ist erfindungsgemäss sowohl als Hilfsstoff b als auch als Komponente c einsetzbar, d.h. der Bleichaktivator kann neben der Aktivatorsubstanz ausschliesslich CMC enthalten. Die Menge an CMC ist dann so zu bemessen, dass die definitionsgemässen Prozentangaben für die Komponente a und b
45 Berücksichtigung finden, d.h. CMC ist in diesem Falle zu 5 bis 25 Gew.% in dem Bleichaktivator enthalten.

Die Wirkung der Kombination aus Aktivator, quellbaren Hilfsstoffen und gegebenenfalls Gerüststoff und/oder Dispergiermittel ist zusätzlich insoweit überraschend, als man durch Zusatz der sowohl sauer als auch alkalisch reagierenden Komponente c zu einer deutlichen Erhöhung der Lagerstabilität des Kompaktates kommt. Aus anderen Untersuchungen ist jedoch klar ersichtlich, dass die Hydrolyse der
50 Aktivatorn unter sauren und insbesondere alkalischen Bedingungen sehr stark beschleunigt wird.

Die Kombination führt ausserdem zu einem Kompaktat, das sich problemlos binnen weniger Minuten in der Waschlauge dispergiert. Die Teilchengrösse der dispergierten Teilchen liegt in der gleichen Grössenordnung; überraschenderweise geht der Grobanteil im Vergleich zu dem des bei der Kompaktierung eingesetzten Feinpulvers sogar deutlich zurück.

55 Die Herstellung des gekörnten Aktivators erfolgt erfindungsgemäss durch Kompaktieren der Mischung der Einzelkomponenten.

Die Methode des Pelletisierens oder aufbauenden Granulierens versagt in diesem Falle, da kein Bindemittel und auch kein Wasser anwesend ist, das z. B. beim Einsatz der oben genannten Phosphate — sie werden in wässriger Lösung auf das zu granulierende Gut aufgesprüht — oder auch bei Verwendung
60 von Stärke- oder Celluloseethern erforderlich ist.

Die Herstellung des körnigen Aktivators geht im einzelnen z.B. in der Weise vor sich, dass man zunächst eine definitionsgemäss homogene Mischung des pulverförmigen Hilfsstoffes, der pulverförmigen Aktivatorsubstanz und ggf. des pulverförmigen Gerüstoffs und/oder Dispergiermittels, bei der die Aktivatorn Teilchen i.a. eine Teilchengrösse von ca. 10 bis 300 µm aufweisen, herstellt und diese
65 kompaktiert. Das Kompaktieren kann in der Weise erfolgen, dass man die vorgenannte Pulvermischung

EP 0 075 818 B2

mittels einer Stopfschnecke in den Spalt zweier sich gegeneinander drehender Walzen fñrdert und zwischen den Walzen verpresst. Das entstehende Band (<<Schñlpe>>) wird auf einem Z rkleinerer gebrochen und auf in m Siebzerkl inerer auf die gewünscht Korngrñss (0,5 bis 3 mm) begrenzt.

Das Gut, dessen Teilchengrösse ausserhalb der gewünschten Grenzen liegt, wird abgetrennt und dem Kompaktor zusammen mit weiterer zu kompaktierender Mischung wieder zugeführt.

Der entstehende körnige Aktivator ist überraschenderweise, wie wir feststellen konnten, sehr gut lagerstabil, was man nicht erwarten konnte, da die unlöslichen und lediglich mit Wasser quellbaren Hilfsstoffe ja keinerlei Schutzfunktionen (Überzug) gegenüber den Aktivatorsubstanzen in dem Sinne ausüben, wie dies gemäss den bisherigen Publikationen der Fall sein müsste. Die Lagerstabilität ist, wie wir ebenfalls festgestellt haben, in vielen Fällen sogar besser, was sich in der verbesserten Bleichwirkung der lange gelagerten erfindungsgemässen Aktivatoren gegenüber ebenso lange gelagerten Aktivatoren gemäss dem Stand der Technik zeigte. Durch den Zusatz der Komponente c ist sogar noch eine gesteigerte Aktivität zu erreichen.

Die nun folgenden Beispiele und Testergebnisse erläutern die Erfindung, soweit der Bleichaktivator aus den Komponenten a und b ausschliesslich zusammengesetzt ist.

Beispiele

Prüfung der Lagerstabilität der körnigen Aktivatoren

1) Herstellung des Testwaschpulvers

Jeweils 80 Teile eines aus einem Sprñhturm kommenden Waschpulvers, dem noch Perborat zugemischt werden muss, werden mit ca. 10 Teilen TAED-Kompaktat = 8 Teile 100 %iges TAED gut gemischt. Die genaue Menge an Kompaktat bestimmt sich aus dem TAED-Gehalt des Kompaktats. Enthält es weniger als 20 Gew.% an Hilfsstoff, wird noch zusätzlich die auf 100% fehlende Menge Na₂SO₄ zugemischt.

Das Testwaschpulver weist folgende Zusammensetzung auf:

	Alkylbenzolsulfonat	10%
	C ₁₃ /C ₁₅ -Alkylglykoether (9—14% Ethylenoxid)	3%
	Natriumtripolyphosphat	40%
30	Magnesiumsilikat	4%
	Carboxymethylcellulose	2%
	Natriumperborat-Tetrahydrat	10%
	Kaltbleichaktivator	8%
35	Na ₂ SO ₄	x%

2) Durchführung der Lagerversuche

Jeweils 20 bis 30 g der so hergestellten Waschpulvermischung werden in offenen Petrischalen im Klimaschrank bei 38°C und 76% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Bleichwirkung wird nach der Abmischung sofort sowie nach 21 und 42 Tagen Lagerung bestimmt.

Verglichen wird mit der Bleichwirkung einer Pulvermischung W₀ die 10 g Na₂SO₄ anstelle des Kompaktats enthält (keine Aktivierung) und mit der gleichen Waschpulvermischung, dem vor jedem Bleichversuch 8% des kompaktierten Aktivators, bzw. eines Aktivatorgranulats gemäss dem Stand der Technik zugemischt wird.

Da das Pulver W₀ ebenfalls der Lagerung unterworfen wird, hat die geringe Zersetzung des Perborats keinen Einfluss auf die relativierten Messergebnisse, die so weitgehend nur die Hydrolyse des Aktivators angeben.

3) Prüfung der Bleichwirkung des Testwaschpulvers

a) Versuchsbedingungen:

Prñfgerät: Launder-Ometer
Wasserhärte: 16°dH
Flottenmenge: 250 ml
Flottenverhältnis: 1:12,5
Waschmittelkonzentration: 7 g/l

b) Testgewebe:

10 g Baumwollnessel roh (Weissgrad ca. 59%)
5 g gebleichter Baumwollnessel mit Rotweinschmutzung (Weissgrad ca. 70%)
5 g gebleichter Baumwollnessel mit Teeanschmutzung (Weissgrad ca. 54%)

Die drei verschiedenen Testgewebe jeweils 30 min gewaschen bei Raumtemperatur, 25 bis 45°C und 35 bis 60°C ergeben nach Weissgradmessung 9 Wert, die aufsummiert werden. Durch diese Summenbildung und durch Doppelbestimmung erreichen die Werte einen ausreichenden Grad an Zuverlässigkeit.

Die Weissgrade wurden mit dem ELREPHO-Gerät der Fa. Zeiss mit Filter 8, Xenonlampe mit FL 46 gemessen.

EP 0 075 818 B2

Die Differenz der Summen der Weissgrade von W_{100} (s. unten) und W_0 , multipliziert mit 100, entspricht der Aktivierung der unzersetzten Aktivators (100%). Die Differenz der Weissgradsummen von W_x und W_0 , dividiert durch die Differenz der Weissgradsummen von W_{100} und W_0 , multipliziert mit 100 ergibt die nach der Lagerung verbliebene Aktivität des Pulvers W_x in Prozent.

Jeweils 80 Teile des aus dem Sprühturm kommenden Waschpulvers und 10 Teile Natriumperborat wurden mit dem unten genannten jeweiligen Aktivator so vermischt, dass sich ein Gehalt von 8 Teilen Tetraacetylenhendiämin (TAED) im Pulver einstellt. Eventuell fehlende Zusatzmengen wurden mit Na_2SO_4 auf 100 Teile ergänzt.

Es bedeuten

W_0 = Waschpulver ohne Aktivator (nur Na_2SO_4)

W_{100} = Waschpulver + kristalline TAED (8%) zugesetzt vor jedem Bleichversuch

W_3 = Waschpulver TAED-Kompaktat zusätzlich überzogen mit 4% 25-fach ethoxyliertem Fettalkohol

W_4 = Waschpulver TAED-Kompaktat zusätzlich überzogen mit 8% 25-fach ethoxyliertem Fettalkohol

W_5 = Waschpulver + 8% TAED kompaktiert mit 10% Maisstärke — bezogen auf TAED

W_6 = Waschpulver + 8% TAED granuliert gemäss DE-A-28 55 777, Beispiel 1

W_7 = Waschpulver + 8% kristallines nicht kompaktiertes TAED

Die Bleichergebnisse sind aus der nun folgenden Tabelle I ersichtlich. Darin beziehen sich die Beispiele 1—7 auf die Waschpulver W_0 , W_{100} , W_3 , W_4 ... W_7

Tabelle I

Beispiel Nr.	Summen aller Weissgrade nach Lagerung			% Aktivierung			Auflösungsgeschwindigkeit des entsprechenden Kompaktats
	sofort	nach 3 Wochen	nach 6 Wochen	sofort	nach 3 Wochen	nach 6 Wochen	
1	615	614	607	0	0	0	—
2	670	665	663	100	100	100	—
3	666	658	650	93	86	77	zerfällt nach 8 min
4	672	659	652	(100)	88	80	zerfällt nach 8 min
5	667	660	654	94	90	84	zerfällt sofort
6	665	661	642	91	92	63	zerfällt nach 30 sek
7	667	645	621	94	61	25	—

Die nun folgenden Beispiele erläutern die bevorzugte Dreierkombination aus a), b) und c).

Prüfung der Lagerstabilität der körnigen Aktivatoren

1. Herstellung des Testwaschpulvers

Ein Testwaschpulver wird durch Abmischen eines Turmpulvers mit 10% Perborat und soviel konfektioniertem Kaltbleichaktivator hergestellt, dass 8% Aktivator 100% im Waschmittel enthalten sind. Mit 33% Natriumsulfat wird auf 100% Waschmittelformulierung aufgefüllt. Bei Verwendung von konfektioniertem Kaltbleichaktivator wird das Dispergiermittel gegen die 33% Natriumsulfat aufgerechnet.

Das Testwaschpulver weist nach dem Abmischen folgende Zusammensetzung auf:

Alkylbenzoesulfonat	10%
$\text{C}_{13}/\text{C}_{15}$ -Alkylglykoether (9 bis 14 Mol EO)	3%
(Ethylenoxid)	
Natriumtripolyphosphat	30%
Magnesiumsilikat	4%
Carboxymethylcellulose	2%
Natriumperborat-Tetrahydrat	10%
Kaltbleichaktivator ber. 100%	8%
Na_2SO_4	33%

2. Durchführung der Laderversuche

Jeweils 30 g der so hergestellten Waschpulvermischungen W_x werden in offenen Petrischalen im Klimaschrank bei 40°C und 76% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.

Die Bleichwirkung wird nach der Abmischung sofort sowie nach 21, 42 und 84 Tagen Lagerung bestimmt.

Verglichen wird mit der Bleichwirkung einer Pulvermischung W_0 , die Na_2SO_4 anstelle des Kaltbleichaktivators enthält (keine Aktivierung) und mit der gleichen Waschpulvermischung, der vor jedem Bleichversuch 8% kristalliner Aktivator frisch zugesetzt wird (W_{100}) (Versuch 20 und 21).

Da das Pulver W_0 ebenfalls der Lagerung unterworfen wird, hat die geringe Zersetzung des Perborats keinen Einfluss auf die relativierten Messergebnisse, die so weitgehend nur die Hydrolyse des Aktivators angeben.

EP 0 075 818 B2

3. Prüfung der Bleichwirkung des T stwaschpulvers

a) Versuchsbedingung n: Prüfgerät: Launder-Ometer

Wasserhärte: 16°dH

Flottenmenge: 250 ml

Flottenverhältnis: 1:12,5

Waschmittelkonzentration: 7g/l

b) Testgewebe:

10 g Baumwollnessel roh (Weissgrad ca. 59%)

10 5 g gebleichter Baumwollnessel mit Rotweinschmutzung (Weissgrad ca. 70%)

5 g gebleichter Baumwollnessel mit Teeanschmutzung (Weissgrad ca. 54%)

Die drei verschiedenen Testgewebe jeweils 30 min gewaschen bei Raumtemperatur, 25 bis 45°C und 35 bis 60°C ergeben nach Weissgradmessung 9 Werte, die aufsummiert werden. Durch diese Summenbildung und durch Doppelbestimmung erreichen die Werte einen ausreichenden Grad an Zuverlässigkeit.

15 Die Weissgrade wurden mit dem ELREPHO-Gerät de Fa. Zeiss mit Filter 8, Xenonlampe mit FL 46 gemessen.

Die Differenz der Summen der Weissgrade von W_{100} und W_0 entspricht 100%iger Aktivierung. Die Aktivierung in % einer Mischung berechnet sich nach der folgenden Formel

$$20 \quad \% \text{ Aktivierung} = \frac{\Sigma W_x - \Sigma W_0 \cdot 100}{\Sigma W_{100} - \Sigma W_0}$$

25 ΣW_x soll dabei die Summe der Weissgrade der Waschmittelmischung W_x sein, ΣW_0 und ΣW_{100} sind die Summen der Weissgrade der beiden vorher beschriebenen Mischungen mit der Aktivierung Null und 100%.

Beispiel 8

30 In einem kontinuierlich laufenden Lödige-Mischer wird eine Mischung aus 90 Teilen Tetraacetylenethyldiamin (TAED) mit spezieller Teilchengrößenverteilung¹, 5 Teilen Maisstärke und 5 Teilen Natriumtripolyphosphat homogenisiert, mittels einer Zuführschnecke einer Walzenpresse zugeführt und zu Schülpen verdichtet. Die Schülpe wird in einer Hammermühle zerkleinert. Anschliessende Fraktionierung führt zu einer Nutzfraktion mit einer Teilchengrösse zwischen 0,5 und 2 mm Durchmesser. Über- und Untergrössen an Granulat gehen in die Mahlung bzw. Kompaktierung zurück.

35 Erhalten wird ein Splittgranulat der Zusammensetzung:

90 Teile TAED

5 Teile Maisstärke

5 Teile Natriumtripolyphosphat,

40

¹Teilchengrößenverteilung: TAED

0—50µm 30%

50—100µm 20%

100—200µm 20%

> 200µm 30%

45

das zusammen mit Natriumperborat und gegebenenfalls Natriumsulfat einem sogenannten Turmpulver dergestalt zugesetzt wird, dass ein Waschpulver entsteht, das die eingangs beschriebene Zusammensetzung hat.

Analog zu Beispiel 8 wurden analoge Kompaktierungen mit unterschiedlichen Mengen an Hilfs- und Zuschlagstoffen durchgeführt. Die Produktzusammensetzung ist den nun folgenden Beispielen 9 bis 17 zu entnehmen (Tabelle II).

50

55

60

65

EP 0 075 818 B2

Tabell II

Beispiel Nr.	Aktivator	Quellmittel	Dispergiermittel
5 9	85 Tl. TAED	5 Tl. Maisstärke	10 Tl. Na-Salz eines Maleinsäure/ Acrylsäure-Copolymeren vom K-Wert 45*
10	90 Tl. TAED	5 Tl. Kartoffelstärke	5 Tl. Nitrilotriessigsäure-Na-Salz
11	85 Tl. TAED	5 Tl. Maisstärke	10 Tl. Natriumtripolyphosphat
10 12	85 Tl. TAED	5 Tl. Maisstärke	10 Tl. Natriumsulfat
13	80 Tl. PAG	15 Tl. Maisstärke	5 Tl. Carboxymethylcellulose
14	80 Tl. PAG	10 Tl. Maisstärke	10 Tl. Natriumtripolyphosphat
15 15	80 Tl. PAG	15 Tl. Stärke	5 Tl. Maleinsäure-Acrylsäure-Copo- lymeres K-Wert 25*
16	80 PAG	15 Tl. Maisstärke	5 Tl. Polyacrylsäure K-Wert 50*
17	92,5 PAG	5 Tl. Maisstärke	2,5 Tl. Polyacrylsäure K-Wert 40

* gemessen in 2% wässriger Lösung

20

Die in den Beispielen 12 bis 15 beschriebenen Splittgranulate wurden nun entsprechend der geschilderten Prüfmethode in ein Testwaschpulver eingearbeitet und auf seine aktivierende Wirkung geprüft. Als Ergebnis wurden die Waschergebnisse im Weissgrad der verschiedenen angeschmutzten bei unterschiedlichen Temperaturen gewaschenen Gewebe gewertet. Als 100% Weissgrad wurde der Weissgrad gewertet, der mit einem Waschmittel (Turmpulver + Perborat) + TAED, Beispiel 20 und PAG, Beispiel 21, erhalten wurde. Die %-Aktivierung nach der Lagerung wurde entsprechend der vorher angegebenen Formel berechnet.

25

Aktivierungswerte in % bezogen auf den Anfangswert (keine Lagerung) nach 21 Tagen, 42 Tagen und 84 Tagen Lagerung des Waschpulvers + Aktivator.

30

Tabelle III

Beispiel Nr.	Aktivator Bsp.—Nr.	Nr. vor Lagerung	% Aktivierung nach 21 Tagen	nach 42 Tagen	nach 84 Tagen
35 18	DE-A-28 55 777	98	62	27	0
	Beispiel 2				
19	EP-A-0 037 026	98	61	49	5
40 20	Beispiel 1				
21	—	100	22	0	0
22	—	100	10	0	0
23	8	100	100	70	10
24	9	98	85	80	16
25 24	10	96	90	85	16
25 25	11	95	75	65	10
26	12	96	90	60	5
27	13	100	85	60	5
28	14	95	75	45	0
50 29	15	97	85	65	15
30	16	98	80	65	8
31	17	97	65	35	0

Wichtig für erfolgreiches Bleichen ist das schnelle Dispergieren des Bleichaktivators in der Bleichlauge. Grobe Kaltbleichaktivatoren haben eine zu geringe Oberfläche, ausserdem können sie auch in ungünstigen Fällen, wenn sie sich in der Wäsche ablagern, zusammen mit Perborat zu Faserschädigungen führen. Aus all diesen Gründen ist die spontane Dispergierung der Agglomerate, seien es Mischergranulate oder Kompaktate, in der Waschlauge erforderlich.

55

Da die Kompaktate unter hohem Walzendruck hergestellt werden, Mischgranulate hingegen nur agglomeriert werden, war zu befürchten, dass Kompaktate bezüglich der Dispergierung in der Waschlauge den Mischgranulaten deutlich unterlegen sind.

60

Überraschenderweise verhalten sich die hier beschriebenen Kompaktate bei der Dispergierung ebenso günstig wie die Mischergranulate. Sie haben sogar einen Vorteil. Der Grobanteil des Ausgangsaktivators, der >200µm Durchmesser hat, wird durch die Kompaktierung noch zurückgedrückt, d.h. er wird geringer.

65

EP 0 075 818 B2

In der Tabelle IV sind die Dispergierzeiten und die Teilchengrößenverteilung von einigen Beispielen angegeben.

Tabelle IV

Beispiel Nr.	eingesetztes Produkt Bsp.-Nr.	Beurteilung nach* 5 min Rühren	Teilchengrößenverteilung im Vergleich zum eingesetzten Feinpulver
32	8	voll dispergiert	Anteil 200µm von 30% auf 20% reduziert
33	11	voll dispergiert	Anteil 200µm von 30% auf 20% reduziert
34	DE-A-28 55 777 Beispiel 2	voll dispergiert	keine Änderung

* Magnetrührer 100 U/min

Patentansprüche

1. Körniger Bleichaktivator zur Verwendung in einem Wasch- oder Bleichmittel, wobei die Körnchen des Bleichaktivators Teilchengrößen von 0,5 bis 3 mm aufweisen und sich jeweils zusammensetzen aus
 - (a) 75 bis 95 Gew.-% einer Bleichaktivatorsubstanz für Perverbindungen und
 - (b) 5 bis 25 Gew.-% wenigstens eines mit Wasser quellbaren Hilfsstoffs, und dadurch erhältlich sind, daß man die Komponenten a) und b) in pulverisierter Form, bei der die Aktivatorteilchen (a) eine Teilchengröße von ca. 10 bis 300 µm aufweisen, homogen ohne Mitverwendung von Wasser vermischt, die Mischung ohne Einsatz von Wasser zwischen sich gegeneinander drehenden Walzen kompaktiert und die kompaktierte Masse anschließend zerkleinert.
2. Körniger Bleichaktivator zur Verwendung in einem Wasch- oder Bleichmittel, wobei die Körnchen des Bleichaktivators Teilchengrößen von 0,5 bis 3 mm aufweisen und sich jeweils zusammensetzen aus
 - (a) 75 bis 95 Gew.-% einer Bleichaktivatorsubstanz für Perverbindungen,
 - (b) 2,5 bis 15 Gew.-% wenigstens eines mit Wasser quellbaren Hilfsstoffs und
 - (c) 2,5 bis 10 Gew.-% wenigstens eines anorganischen oder organischen Gerüststoffs und/oder Dispergiermittels und dadurch erhältlich sind, daß man die Komponenten a), b) und c) in pulverisierter Form, bei der die Aktivatorteilchen (a) eine Teilchengröße von ca. 10 bis 300 µm aufweisen, homogen ohne Mitverwendung von Wasser vermischt, die Mischung ohne Einsatz von Wasser zwischen sich gegeneinander drehenden Walzen kompaktiert und die kompaktierte Masse anschließend zerkleinert.
3. Körniger Bleichaktivator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Hilfsstoff b) vernetztes Polyvinylpyrrolidon oder ein hochmolekulares Kohlenhydrat ist.
4. Bleichaktivator nach den Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) durch Alkali- oder Erdalkalimetallsalze der Phosphorsäure, oligomerer oder polymerer Phosphorsäuren, Alkali- oder Erdalkalimetallsalze der Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Polyacrylsäure, Copolymere der Maleinsäure mit Acrylsäure oder Vinylether oder durch die freien genannten organischen Säuren selbst sowie durch Carboxymethylcellulose dargestellt wird.
5. Verfahren zur Herstellung körniger Bleichaktivatoren nach den Ansprüchen 1 oder 3 zur Verwendung in einem Wasch- oder Bleichmittel, wobei die Körnchen des Bleichaktivators Teilchengrößen von 0,5 bis 3 mm aufweisen und sich jeweils zusammensetzen aus
 - (a) 75 bis 95 Gew.-% einer Bleichaktivatorsubstanz für Perverbindungen und
 - (b) 5 bis 25 Gew.-% wenigstens eines mit Wasser quellbaren Hilfsstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (a) und (b) in pulverisierter Form, bei der die Aktivatorteilchen (a) eine Teilchengröße von ca. 10 bis 300 µm aufweisen, homogen ohne Mitverwendung von Wasser als Hilfsstoff vermischt, die Mischung zwischen sich gegeneinander drehenden Walzen kompaktiert und die kompaktierte Masse anschließend zerkleinert und die Anteile mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 3 mm in an sich bekannter Weise abtrennt.
6. Verfahren zur Herstellung körniger Bleichaktivatoren nach den Ansprüchen 2, 3 und 4 zur Verwendung in einem Wasch- oder Bleichmittel, wobei die Körnchen des Bleichaktivators Teilchengrößen von 0,5 bis 3 mm aufweisen und sich jeweils zusammensetzen aus
 - (a) 75 bis 95 Gew.-% einer Bleichaktivatorsubstanz für Perverbindungen,
 - (b) 2,5 bis 15 Gew.-% eines mit Wasser quellbaren Hilfsstoffs und
 - (c) 2,5 bis 10 Gew.-% eines anorganischen oder organischen Gerüststoffs und/oder Dispergiermittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (a), (b) und (c) in pulverisierter Form, bei der die Aktivatorteilchen (a) eine Teilchengröße von ca. 10 bis 300 µm aufweisen, homogen ohne Mitverwendung von Wasser als Hilfsstoff vermischt, die Mischung zwischen sich gegeneinander drehenden Walzen kompaktiert und die kompaktierte Masse anschließend zerkleinert und die Anteile mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 3 mm in an sich bekannter Weise abtrennt.

Revendications

1. Activateur du blanchiment granulaire pour utilisation dans une composition de lavage ou de blanchiment, dont les particules possèdent une granulométrie de 0,5 à 3 mm, sont composées de
 - a) 75 à 95% en poids d'au moins une substance d'activation du blanchiment pour per-composés et
 - b) 5 à 25% en poids d'au moins un adjuvant gonflable au contact de l'eau,
 et sont préparées en mélangeant, de façon homogène, sans addition d'eau, les composants a) et b), sous forme pulvérulente, dans laquelle les particules d'activateur (a) ont une grosseur d'environ 10 à 300 µm, en compactant le mélange, sans introduction d'eau, entre deux cylindres tournant en sens inverse et en broyant ensuite la masse compactée.
2. Activateur du blanchiment granulaire pour utilisation dans une composition de lavage ou de blanchiment, dont les particules possèdent une granulométrie de 0,5 à 3 mm, sont composées de
 - a) 75 à 95% en poids d'au moins une substance d'activation du blanchiment pour per-composés
 - b) 2,5 à 15% en poids d'au moins un adjuvant gonflable à l'eau et
 - c) 2,5 à 10% en poids d'au moins un produit de soutien et/ou agent dispersant, inorganique ou organique et préparé en mélangeant, de façon homogène, sans addition d'eau, les composants a), b) et c), sous forme pulvérulente, dans laquelle les particules d'activateur (a) ont une grosseur d'environ 10 à 300 µm, en compactant le mélange, sans introduction d'eau, entre deux cylindres tournant en sens inverses et en broyant ensuite la masse compactée.
3. Activateur du blanchiment suivant la revendication 1 ou 2, dans lequel l'adjuvant b) est de la polyvinylpyrrolidone réticulée ou un hydrate de carbon à poids moléculaire élevé.
4. Activateur du blanchiment suivant les revendications 2 ou 3, dans lequel le composant c est choisi parmi les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux de l'acide phosphorique, les acides phosphoriques oligomères et polymères, les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux de l'acide nitrilo-triacétique, de l'acide éthylène-diamine-tétracétique, de l'acide poly-acrylique, de copolymères de l'acide maléique et de l'acide acrylique ou d'éther vinylique, les acides organiques libres eux-mêmes et la carboxyméthyl-cellulose.
5. Procédé de préparation d'activateurs du blanchiment granulaires selon les revendications 1 ou 3 pour utilisation dans une composition de lavage ou de blanchiment, dont les particules possèdent une granulométrie de 0,5 à 3 mm et sont composées de:
 - a) 75 à 95% en poids d'une substance d'activation du blanchiment pour per-composés et
 - b) 5 à 25% en poids d'au moins un adjuvant gonflable à l'eau,
 caractérisé par le fait que l'on mélange, de façon homogène, sans addition d'eau, les composants a), b), c), sous forme pulvérulente, dans laquelle les particules d'activateur (a) ont une grosseur d'environ 10 à 300 µm, qu'on compacte le mélange, sans introduction d'eau, entre deux cylindres tournant en sens inverses, qu'on broie ensuite la masse compactée et qu'on sépare, de manière connue en soi, la partie ayant une grosseur de particules de 0,5 à 3 mm.
6. Procédé de préparation d'activateurs du blanchiment granulaires selon les revendications 2, 3 et 4 pour utilisation dans une composition de lavage ou de blanchiment, dont les particules possèdent une granulométrie de 0,5 à 3 mm et sont composées de:
 - a) 75 à 95% en poids d'une substance d'activation du blanchiment pour per-composés et
 - b) 2,5 à 15% en poids d'un adjuvant gonflable à l'eau
 - c) 2,5 à 10% en poids d'un produit de soutien inorganique ou organique et/ou un agent dispersant, caractérisé par le fait que l'on mélange, de façon homogène, sans addition d'eau, les composants a), b), c), sous forme pulvérulente, dans laquelle les particules d'activateur (a) ont une grosseur d'environ 10 à 300 µm, qu'on compacte le mélange, sans introduction d'eau, entre deux cylindres tournant en sens inverses, qu'on broie ensuite la masse compactée et qu'on sépare, de manière connue en soi, la partie ayant une grosseur de particules de 0,5 à 3 mm.

Claims

1. A granular bleach activator for use in a detergent or bleach composition, the granules of the bleach activator having particle sizes of from 0.5 to 3 mm and each being composed of
 - (a) 75—95% by weight of a bleach activator substance for per-compounds and
 - (b) 5—25% by weight of at least one water-swellable auxiliary,
 and being obtainable by homogeneously mixing components a) and b) in a pulverulent form in which the activator particles (a) have a particle size of about 10—300 µm, without the use of water, compacting the mixture without the use of water between mutually contrarotating rolls, and then comminuting the compacted mass.
2. A granular bleach activator for use in a detergent or bleach composition, the granules of the bleach activator having particle sizes of from 0.5 to 3 mm and each being composed of
 - (a) 75—95% by weight of a bleach activator substance for per-compounds
 - (b) 2.5—15% by weight of at least one water-swellable auxiliary, and
 - (c) 2.5—10% by weight of at least one inorganic or organic builder or dispersant

EP 0 075 818 B2

and being obtainable by homogeneously mixing components a), b) and c) in a pulverulent form in which the activator particles (a) have a particle size of about 10—300 μm , without the use of water, compacting the mixture without the use of water between mutually contrarotating rolls, and then comminuting the compacted mass.

5 3. A granular bleach activator as claimed in claim 1 or 2, wherein the auxiliary b) is a cross-linked polyvinylpyrrolidone or a high molecular weight carbohydrate.

4. A bleach activator as claimed in claim 2 or 3, wherein component (c) is represented by an alkali metal or alkaline earth metal salt of phosphoric acid or of an oligomeric or polymeric phosphoric acid, an alkali metal or alkaline earth metal salt of nitrilotriacetic acid, ethylenediamine tetraacetic acid, polyacrylic acid, a
10 copolymer of maleic acid with acrylic acid or vinyl ether or by one of the free organic acids mentioned, or by carboxymethylcellulose.

5. A process for producing a granular bleach activator as claimed in claim 1 or 3 for use in a detergent or bleach composition, the granules of the bleach activator having particle sizes of from 0.5 to 3 mm and each being composed of

15 (a) 75—95% by weight of a bleach activator substance for per-compounds and

(b) 5—25% by weight of at least one water-swellable auxiliary,

which comprises homogeneously mixing components (a) and (b) in a pulverulent form in which the activator particles (a) have a particle size of about 10—300 μm , without the use of water as auxiliary, compacting the mixture between mutually contrarotating rolls, and then comminuting the compacted
20 mass and separating off the fractions having a particle size of from 0.5 to 3 mm in a conventional manner.

6. A process for producing a granular bleach activator as claimed in claim 2, 3 or 4 for use in a detergent or bleach composition, the granules of the bleach activator having particle sizes of from 0.5 to 3 mm and each being composed of

25 (a) 75—95% by weight of a bleach activator substance for per-compounds

(b) 2.5—15% by weight of a water-swellable auxiliary, and

(c) 2.5—10% by weight of an inorganic or organic builder or dispersant,

which comprises homogeneously mixing components (a), (b) and (c) in a pulverulent form in which the activator particles (a) have a particle size of about 10—300 μm , without the use of water as auxiliary, compacting the mixture between mutually contrarotating rolls, and then comminuting the compacted
30 mass and separating off the fractions having a particle size of from 0.5 to 3 mm in a conventional manner.

35

40

45

50

55

60

65